

nämlich die Reduktion des Nitrats zu Ammoniak und das Überdestillieren des letzteren. Die Reduktion führten wir — wie schon erwähnt — nach Devarda aus. Zu diesem Zwecke bringt man die nitrathaltige Zersetzungslauge verlustlos in einen langhalsigen, 800 ccm fassenden Rundkolben aus Jenaer Glas (wie sie jetzt zur Kjeldahlanalyse allgemein benutzt werden) und verdünnt — wenn nötig — auf 5–600 ccm; nach Hinzufügen von Bimsstein, 15 ccm Alkohol und 3 g feinpulveriger Devardascher Aluminium-Kupfer-Legierung, verbindet man den Kolben durch einen birnartigen Destillieraufsatz unverzüglich mit der in der Kjeldahlanalyse üblichen Kühlschlange, das sich entwickelnde Ammoniak, wird in 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure aufgefangen, welche nur so viel Kongorotindikator enthalte, daß sie eben nur schwach blau gefärbt erscheint. Der Destillierkolben wird mit kleiner Flamme und vorsichtig so lange warm gehalten, bis die — sehr rasch einsetzende — Wasserstoffentwicklung vollkommen beendet ist, erst jetzt werden die Flammen groß gedreht, und mit der eigentlichen Destillation begonnen, welche als beendet zu betrachten ist, nachdem 300 ccm Flüssigkeit übergegangen sind. Nach dem vollständigen Abkühlen des Destillates fügt man noch so viel Indikator hinzu, daß die Flüssigkeit tief blau gefärbt erscheint und mißt den Säureüberschuß mit eingestellter  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge — bis zum Eintreten eines reinroten Farbtones — zurück. Als Indikator hat sich Kongorot am besten bewährt; andere Indikatoren sind bei so hochgradiger Verdünnung zu wenig empfindlich. — Um uns über den quantitativen Verlauf der Devardaschen Nitratreduktion Gewißheit zu verschaffen, wurden Kontrollanalysen mit normalen Kaliumnitratlösungen ausgeführt; das  $\text{Na}_2\text{O}_2$  wurde hierbei durch die entsprechende Menge Natronlauge ersetzt, im übrigen aber ganz wie oben verfahren; ausnahmslos fanden wir die theoretischen Stickstoffmengen. — Um uns weiterhin zu überzeugen, ob das  $\text{Na}_2\text{O}_2$  nicht nitrathaltig sei, und ob nicht bei den  $\text{Na}_2\text{O}_2$ -Verbrennungen — unter Mitwirkung des Luftstickstoffs — Nitrat gebildet werden könnte, haben wir reine Weinsäure mit derselben Menge Peroxyd verbrannt und den Versuch regelrecht zu Ende geführt. Die vorgelegten 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Säure verbrauchten beim Zurückmessen 25.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge, was einem Gehalte von 0.0004 g an Stickstoff entsprechen würde; es ist also so gut wie sicher, daß weder das Peroxyd als solches wägbare Mengen Nitrat enthält, noch daß bei der Verbrennung aus dem Luftstickstoff Nitrat gebildet wird.

Nach diesem neuen Natriumperoxydverfahren ausgeführten Mehl-Stickstoff-, und Proteinbestimmungen wurden nach der alten Kjeldahlmethode kontrolliert. Zum Zerstören der organ. Substanz verwandten wir konz. Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid und Quecksilber. Das Ammoniak wurde gleichfalls an  $\frac{1}{10}$ -n. Säure gebunden, als Indikator benutzten wir ebenfalls Kongorot.

Mehl-Sorte	Stickstoffgehalt in % nach Kjeldahl.	Stickstoffgehalt, in % mit Natrium- umperoxyd best
H.O.s.	1,440	1,470
H.5.s.	1,774	1,736
H.7.s.	1,846	1,848
T.O.	1,711	1,694
T.3.	1,852	1,862
T.5.	1,918	1,946

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß unter solchen Umständen die Natriumperoxyd-Stickstoffbestimmungsmethode einwandfreie Resultate liefert, und da das Verfahren rascher und auch billiger ist, wie das Kjeldahlsche, so mögen es in der Mehlanalyse zur Stickstoff- und Proteinbestimmung empfohlen sein. Indem wir das tun, können wir jedoch nicht unterlassen, darauf aufmerksam zu machen, daß die Methode nur bei strenger Innehaltung unserer Angaben richtige Resultate gibt; denn will man beispielsweise — abweichend von obiger Vorschrift — 1 g Mehl auf einmal in einen Zylinder mit der doppelten Menge  $\text{Na}_2\text{O}_2$  verbrennen, so ergibt sich bereits ein wesentliches Manko im Stickstoffgehalte. Dies dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, daß sich ein Gramm nicht so innig mit dem Peroxyde vermengen läßt, als wie ein halbes. —

Es dürfte nicht uninteressant sein, Aminoamidstickstoff enthaltende organische Verbindungen in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Vielleicht gelingt es, deren N mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  quantitativ in Salpetersäure überzuführen, wenn sie durch indifferente organische Körper in dem Maße „verdünnt“ werden, daß ihr Stickstoffgehalt ungefähr demjenigen der Mehle gleichkommt. Versuche in dieser Richtung sollen demnächst in Angriff genommen werden.

### Neue Strahlen in Harzen?

Mitteilung aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Chemischen Fabrik Dr. L. C. Marquart, Beuel-Bonn a./Rh.

Von A. KUFFERATH und W. MERCKENS.

In Nr. 23 referiert das Chemische Centralblatt auf Seite 1512 über eine Arbeit von Edmond van Aubel (Compt. r. d. Acad. d. sciences 138, 961–63.): „Einwirkung gewisser Stoffe auf die photographische Platte.“ In diesem Referat wird die photographische Einwirkung von Kolophonium, Abietinsäure, Kopalharz, Mastix und alkoholischer Phenollösung besprochen.

Auf Grund einer Reihe von Versuchen, mit denen wir uns seit einiger Zeit beschäftigt haben, müssen wir eine photographische Einwirkung jener Stoffe auf die lichtempfindliche Platte in Abrede stellen. Man erhält wohl bei Durchführung der van Aubelschen Versuchsanordnung, beim Entwickeln der Platte eine deutliche Schwärzung an dem vom Kupferblech nicht bedeckten Plattenteil; (vergl. Fig. 1) eine Schwärzung, die durch schwarzes Papier allerdings sehr vermindert wird (vergl. Fig. 2) aber immerhin noch stark genug ist, um einen klaren Abdruck der Kupferstreifen zu geben; trotzdem

ist, wie unsere Versuche uns bewiesen haben, eine photographische, also Licht- oder Strahlenwirkung ausgeschlossen. Um dies zu beweisen, änderten wir die van Aubelsche Versuchsanordnung derart, daß wir die Stoffe in sehr dünnwandige, weite Glasröhren einschmolzen und unter Zwischenschaltung von Kupferblechstreifen genau zwei Tage in lichtdicht verschlossenen Schachteln auf lichtempfindliche

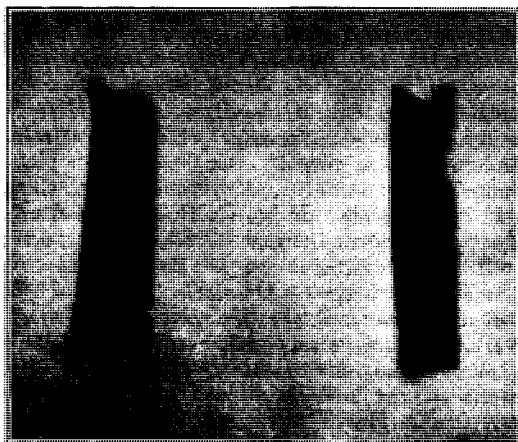


Fig. 1.

Platten (extra rapid) einwirken ließen. Zugleich wurde auch die Haënsche Leuchtfarbe eingeschmolzen, mit sechsfachem Magnesiumband von 2 mm Breite und 20 cm Länge aktiviert und wie die anderen Stoffe auf die Platte gelegt.



Fig. 2.

Während bei letzterem Versuch ausser einer deutlichen Abbildung der Kupferstreifen noch die direkte Strahlung unter die Teile des Kupferbleches sichtbar ist, die nicht hermetisch an der Plattenschicht anlagen (vergl. Fig. 3), zeigen die nach van Aubel mit freiaufgelegtem Kolophonium behandelten Platten nur verschwommene Umrisse des Kupferbleches, aber absolut keine Strahlenercheinung. Bei den in Glas eingeschmolzenen van Aubelschen Stoffen konnte auch bei längster Entwicklung nicht die geringste Bildspur wahrgenommen werden. Es ist auch trotz wiederholter Versuche nicht

gelingen, irgend eine Einwirkung zu erhalten; die Platten verhielten sich bei jedesmal frisch angesetzttem Entwickler genau wie die zugleich entwickelten und aus demselben Packet stammenden ungebrauchten Kontrollplatten. Von einer photographischen, d. h. Strahlenwirkung, kann also absolut keine Rede sein. Die Einwirkung ist rein chemischer Natur, und führten wir dieselbe, wie wir auch nachweisen

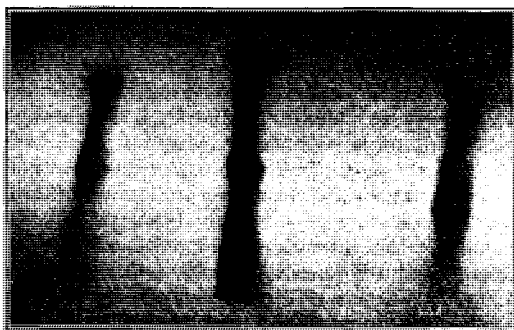


Fig. 3.

werden, auf die in den van Aubelschen Stoffen (exklusive alkoholischer Phenollösung) enthaltenen ätherischen Öle, oder diesen Ölen anhaftende Körper, zurück. Betupft man nämlich eine unbelichtete frische Platte z. B. mit

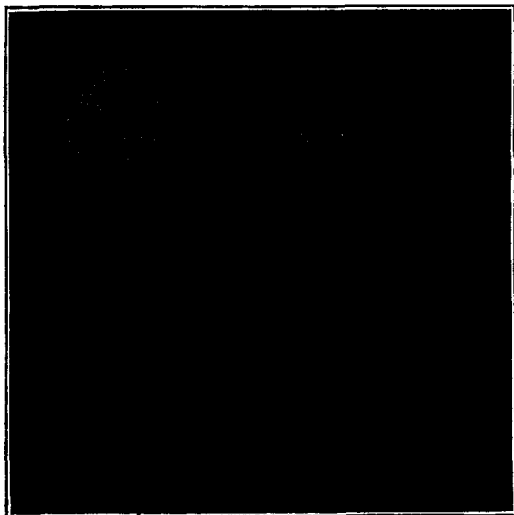


Fig. 4.

Wachholderbeeröl, läßt 5 bis 7 Minuten einwirken, wäscht zuerst mit Äther-Alkohol, sodann mit Wasser und entwickelt, so erhält man deutliche Schwärzung an den betupften Stellen (vergl. Fig. 4). Was die alkoholische Phenollösung anbetrifft, so braucht wohl hier nicht näher darauf eingegangen zu werden, da ja die reduzierende Wirkung des Phenols zu klar auf der Hand liegt. Es ist sehr leicht, den Versuch damit wie mit Wachholderbeeröl durchzuführen; es tritt selbst bei stark verdünnter Lösung nach viertelstündiger Einwirkung Schwärzung der betupften Schichtteile ein.

Es erübrigt noch, auf die eingangs erwähnte Einwirkung des Kolophoniums durch schwarzes Papier hindurch zurückzukommen. Diese Einwirkung ist lediglich auf die große Porosität des Papieres zurückzuführen. Speziell das zum Einwickeln von Platten verwandte schwarze Papier ist meist so porös, daß es, direkt vor eine starke Lichtquelle gehalten, deren Form deutlich sehen läßt.

## Ein verbesserter Geißlerscher Kohlensäurebestimmungsapparat.

ENGELBERT KETTLER.

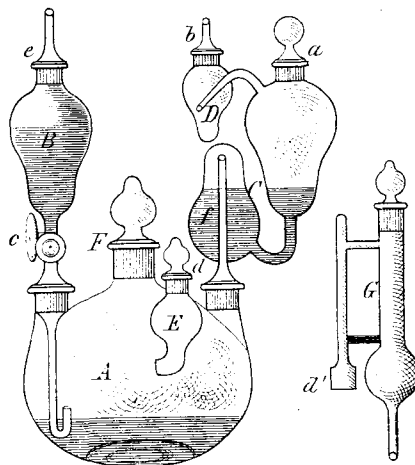
(Eingeg. d. 24.5. 1904.)

Eine stattliche Anzahl von verbesserten Geißlerschen Kohlensäurebestimmungsapparaten sind im Gebrauch, die alle, so auch dieser, auf dem Prinzipie beruhen, die Kohlensäure aus dem Gewichtsverluste zu berechnen. Ein befriedigendes Resultat habe ich mit den mir bekannten Apparaten nie erzielen können. Es lag dies nur daran, daß nach völliger Zersetzung des zu untersuchenden Carbonats, das noch im Apparat befindliche Kohlensäuregas durch Luft verdrängt wurde, die vorher von der ihr beigemengten Feuchtigkeit nicht befreit worden ist. Die Luftfeuchtigkeit wurde von der Schwefelsäure, die nur zur Aufnahme der aus dem Kölbchen mitgerissenen Feuchtigkeit diente, absorbiert, wodurch stets ein zu geringer Kohlensäuregehalt erhalten wurde. Um diese Fehlerquelle zu beseitigen, habe ich bei der bewährten Firma Max Kaehler und Martini in Berlin einen Apparat anfertigen lassen, in welchen man nach der Zersetzung des Carbonats ein Chlorcalciumröhrchen einschaltet, welches bestimmt ist, die Luft, die zur Verdrängung des im Apparat befindlichen Kohlensäuregases nötig ist, zu trocknen. Bei genauer Befolgung der weiter unten beschriebenen Handhabung des Apparates werden bis zur zweiten Dezimale übereinstimmende Resultate erhalten.

Der Apparat besteht aus dem Glaskölbchen A, dem Säurebehälter B, dem Trockengefäß C mit dem kleinen birnförmigen Ansatz D, der mit dem eingeschlifften Röhrenstopfen b verschlossen wird, und dem kugelförmigen Ansatz E der zur Aufnahme des Chlorcalciumrohres G bestimmt ist. Die Öffnung F dient zur Aufnahme der Substanz und ist durch einen eingeschlifften Stopfen verschließbar. C und B sind in A luftdicht eingeschlifften. B ist an seinem in A befindlichen unteren Teile mit einem nach oben gebogenen Glasröhrchen versehen, durch welches beim Öffnen des Glashahnes c die zur Zersetzung des Carbonats nötige Säure zu dem Kolbeninhalt tritt. Der obere Teil von B trägt einen eingeschlifften Röhrenstopfen e. C ist zur Aufnahme etwas reiner konzentrierter Schwefelsäure bestimmt, die die Aufgabe hat, das in A entwickelte, bei b entweichende Kohlensäuregas von mitgerissener Feuchtigkeit zu befreien. Durch die Öffnung a, deren Stopfen luftdicht schließt, wird

C mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt. Das Chlorcalciumröhrchen G wird in der Weise gefüllt, daß man zuerst in seinen unteren weiten Teil ein wenig Watte lose hineinschiebt, dann linsengroße Chlorcalciumstückchen darüber schichtet, darauf wieder einen kleinen Wattepfropfen legt und mit dem eingeschlifften Glasstopfen verschließt.

Beim Gebrauch des Apparates entfernt man den Stopfen F, bringt die vorher genau gewogene Substanz mittels eines kleinen Trichters in das Kölbchen A, schichtet ein wenig Wasser darüber und verschließt F mit dem Glasstopfen luftdicht. B wird bei geschlossenem Glashahn c nach Wegnahme des Stopfens e mit so viel verdünnter Salzsäure gefüllt als aus der Figur ersichtlich. C wird mit konz. Schwefelsäure, indem man a entfernt, bis zu der in der Zeichnung angedeuteten Höhe gefüllt. In E und D werden kleine Stopfen aus



Glaswolle lose hineingeschoben. Über die Röhrenstopfen e und b werden Kautschuk-schlauchstückchen gezogen, welche man oben mit kleinen eingeschobenen Glasstäben versieht. Nachdem man alle eingeschlifften Teile und Stopfen fest eingesetzt hat, bringt man den Apparat in dieser Weise hergerichtet zur Wägung. Hierauf entfernt man die Kautschukstückchen von den Röhrenstopfen e und b, öffnet den Glashahn c und läßt die Säure vorsichtig tropfenweise in das Kölbchen A fließen. Das entwickelte Kohlensäuregas nimmt seinen Weg durch f nach C, drängt sich in kleinen Blasen durch die Schwefelsäure und entweicht aus b, nachdem es alle aus A mitgerissene Feuchtigkeit an die Schwefelsäure abgegeben hat. Sollte durch Unvorsichtigkeit die Gasentwicklung vorübergehend zu stürmisch geworden sein, so werden eventuelle mitgerissene Schwefelsäureteilchen in D von der Glaswolle zurückgehalten. Hat die Gasentwicklung abgenommen, so bewege man den ganzen Apparat recht vorsichtig, um dadurch den Inhalt zu mischen und setzt dies unter Hinzutretenlassen neuer Salzsäure so lange fort, bis die Zersetzung beendet ist, und keine Gasblasen mehr in der Schwefelsäure hoch-